

REC'D 15 NOV 2000

WIPO

PCT

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/06470

21.09.00

JP00/6470

10-088590

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月22日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第268380号

出願人
Applicant(s):

帝人株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2000-3087574

【書類名】 特許願

【整理番号】 P32750

【提出日】 平成11年 9月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 64/00

【発明の名称】 低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法及びそれを用いたポリカーボネート樹脂の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

 【氏名】 櫻井 智徳

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

 【氏名】 城戸 伸明

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

 【氏名】 松村 俊一

【特許出願人】

 【識別番号】 000003001

 【氏名又は名称】 帝人株式会社

 【代表者】 安居 祥策

【代理人】

 【識別番号】 100077263

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【ブルーフの要否】 要

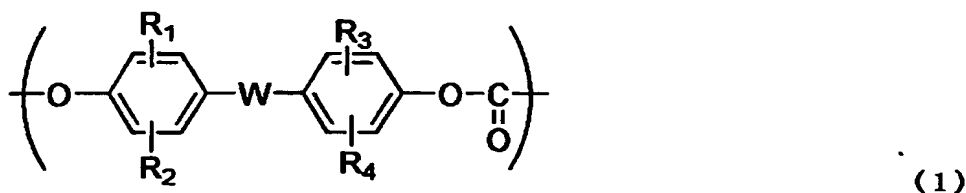
【書類名】 明細書

【発明の名称】 低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法及びそれを用いたポリカーボネート樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主たる繰返し単位が下記式 (1)

【化 1】



【上記式 (1) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基であり、W は炭素数 2～10 のアルキリデン基、炭素数 1～15 のアルキレン基、炭素数 7～20 のアリール置換アルキレン基、炭素数 3～15 のシクロアルキリデン基、炭素数 3～15 のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、又はスルホン基である。】

で表わされる、固有粘度 $[\eta]$ が 0.05～0.25 の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート 100 重量部及び、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類以上の化合物 0.1～25 重量部を溶融混合し、得られた混合物を該混合物のガラス転移温度以上かつ融点より低い温度に保持して結晶化させることを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項 2】 低分子量芳香族ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを溶融重縮合したものであることを特徴とする請求項 1 記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

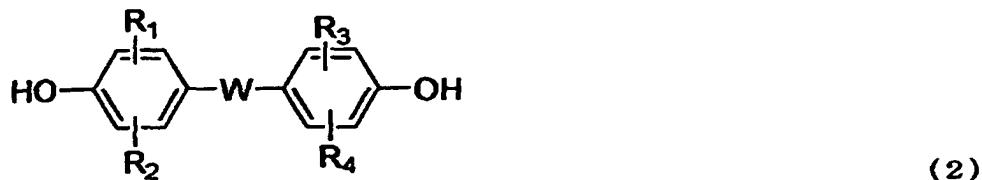
【請求項 3】 芳香族モノヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項 4】 炭酸ジエステル化合物がジフェニルカーボネートであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方

法。

【請求項 5】 未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートに熔融混合させる芳香族ジヒドロキシ化合物が下記式 (2)

【化 2】



【上記式 (2) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び W は、上記式 (1) におけるものと同義である】

で示されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の方法により得られた低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化物を、該結晶化物の融点より低い温度で、真空下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱し高重合度化することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化及びそれを利用したポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、低分子量芳香族ポリカーボネートの効率的な結晶化方法及びそれを利用した色相が良好でゲル成分の少ないポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

芳香族ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、機械物性に優れた材料として、従来より CD (コンパクトディスク)、光ディスク、レンズ等の光学用途や、エンジニアリングプラスチックとして、自動車分野、電気電子用途、各種容器等様々な分野で利用されている。

【0003】

かかる芳香族ポリカーボネートの製造方法としては、従来より、ホスゲンと芳香族ジヒドロキシ化合物を水及び水と混合しない溶剤中で重合させる界面重合法、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とをエステル交換触媒の存在下に加熱溶融反応させる溶融重縮合法、等が利用されている。

【0004】

一方、低分子量の芳香族ポリカーボネート（これらはポリカーボネートのオリゴマーあるいはプレポリマーと称されることがある）を結晶させた後、これを固相で重合させて高分子量のポリカーボネート樹脂を製造する方法もよく知られている。この固相重合法に関し、例えば、特公平7-094546号には、低分子量のポリカーボネートの末端基比率、結晶化方法、結晶化後のオリゴマーの結晶化度等に関して開示されており、オリゴマーの結晶化方法に関しては、溶媒処理法、加熱結晶化法が記載されている。溶媒処理法としては、オリゴマーを溶媒に溶解させた後、析出させ結晶化させる方法、オリゴマーに対する溶解力の小さな溶媒に浸透させる方法が示されている。また、加熱結晶化法としては、オリゴマーをそのガラス転移温度（ T_g ）以上でかつ溶融し始める温度未満の温度で加熱保持する方法が示されている。さらに、ドイツ特許DE4104691号には、すでに結晶化したオリゴマーを結晶化の核として使用し、短時間でオリゴマーを結晶化する方法について記載されており、Polym. Eng. Sci. 1976発行、第16巻、276～283頁にはトリメリット酸エステル、フタル酸エステル、アジピン酸エステル等を、J. Polym. Sci. 1979年発行、第17巻、1171～1181頁にはペンタエリスリトールテトラノレート、トリメリット酸エステル、トイトリルフォスフェートを可塑剤として添加しポリカーボネートを結晶化させる方法が記載されている。

【0005】

しかしながら、こうした低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法は、工業的利用には未だ問題を有しているのが現状である。

【0006】

溶剤結晶化法では、加熱結晶化方法に比べ結晶化所要時間はかなり短くするこ

とが出来るが、別途結晶化に使用した溶剤の回収プロセスが必要となるため、コストアップになる問題点を有する。

【0 0 0 7】

加熱結晶化法は、単に一定温度でオリゴマーを保持するだけであるが、結晶化には最短でも1時間以上の保持が必要であり、生産性が悪い問題点を有する。

【0 0 0 8】

結晶化したオリゴマーを結晶化の核として使用し短時間でオリゴマーを結晶化する方法は、通常はオリゴマー結晶の融点が低いため、溶融オリゴマー中に均一に分散させる際に結晶核自体がオリゴマーに溶けてしまうことがあり、効果が出にくい問題点を有する。

【0 0 0 9】

上記文献によって開示されている可塑剤を用いる方法では、可塑剤を10%添加した場合でも半結晶化時間が90分以上であり、結晶化速度の促進が不十分である。また、添加した可塑剤が不純物としてポリカーボネート中に残存する問題点を有している。

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述のような従来法の問題を解消し、低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマーあるいはプレポリマー）を効率的に結晶化させる方法と、それを利用したポリカーボネート樹脂の効率的な製造方法を提供することにある。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の課題を達成すべく鋭意研究の結果、結晶化していない低分子量の芳香族ポリカーボネートに対し、特定の化合物を特定量添加し、特定条件で溶融混合－加熱処理することによって、溶剤結晶化法のように別途結晶化に使用した溶剤の回収プロセスの必要がなく効率的に低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化を達成できること、そして、この方法で結晶化した低分子量芳香族ポリカーボネートを用いて固相重合を行うことによって、色相が良好で分岐の少

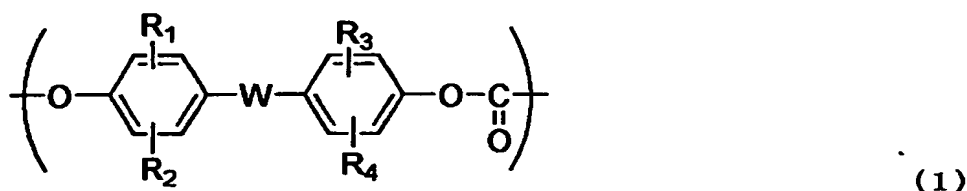
ない良質のポリカーボネート樹脂を製造し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0012】

即ち、本発明における第1の発明は、主たる繰返し単位が下記式(1)

【0013】

【化3】



【0014】

[上記式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、Wは炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、又はスルホン基である。]

で表わされる、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.25の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部及び、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物0.1～25重量部を熔融混合し、混合物を該混合物のガラス転移温度以上かつ融点より低い温度に保持して結晶化させることを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法である。

【0015】

ここで、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物は、可塑剤として未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートに熔融混合され、結晶化を促進させる。

【0016】

また、第2の発明は、上記の方法で結晶化させた低分子量芳香族ポリカーボネートを、該結晶化物の融点以下の温度で、真空下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱することによって高重合度化することにより、良質のポリカーボネート樹脂を製造する方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

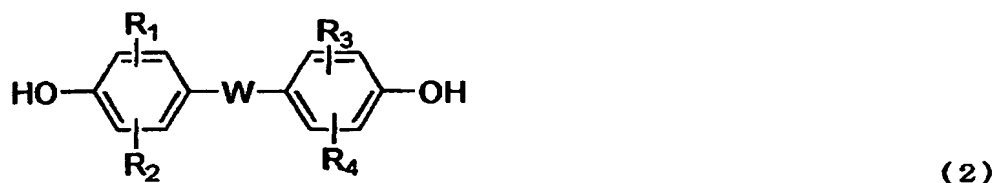
本発明でいう「芳香族ポリカーボネート」とは、主たるポリマー繰り返し単位が、上記式(1)で表わされる熱可塑性重合体である。

【0018】

この芳香族ポリカーボネートは、一般に、芳香族ジヒドロキシ化合物とカボネート結合形成性化合物との反応によって製造される熱可塑性重合体であり、この重合体の製造に使用される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記式(2)で示される化合物が好ましく用いられる。

【0019】

【化4】



【0020】

〔上記式(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及びWは、上記式(1)におけるものと同義である〕

【0021】

ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 において、炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基等を例示することができ、炭素数7～20のアラルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル-2-プロピル基等を例示することができる。また、炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等を例示することができる。ま

た、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の全部又は一部が水素原子又はハロゲン原子であってもよい。

【0022】

一方、上記式(2)のWは、炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基である。かかるアルキリデン基としては、メチレン基、エチリデン基、2, 2-プロピリデン基、2, 2-ブチリデン基等が例示できる。アルキレン基としては、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基等が例示できる。シクロアルキリデン基としては、1, 1-シクロペンチル基、1, 1-シクロヘキシル基、9, 9-フルオレン基等が例示できる。

【0023】

このような芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、次のようなものを挙げることができ、これらは1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0024】

このような芳香族ジヒドロキシ化合物として、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、4, 4-ジヒドロキシフェニル-1, 1-m-ジイソプロピルベンゼン、4, 4-ジヒドロキシフェニル-9, 9-フルオレンなどのビス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類、

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチルシクロヘキサン、4-[1-[3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキ

シル] - 1 - ネチルエチル] - フェノール、4, 4 - [1 - メチル - 4 - (1 - メチルエチル) - 1, 3 - シクロヘキサンジイル] ビスフェノール、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) フルオレン、2, 2, 2, 2 - テトラヒドロ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビス - [1 H - インデン] - 6, 6 - ジオールなどのビス (ヒドロキシシアリール) シクロアルカン類、

ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジクロロフェニル) エーテル、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、

4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、

4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、

4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジメチルジフェニルスルホン、などのジヒドロキシジアリールスルホン類

4, 4 - ジヒドロキシジフェニル - 3, 3 - イサチンなどのジヒドロキシジアリールイサチン類、

3, 6 - ジヒドロキシ - 9, 9 - ジメチルキサンテンなどのジヒドロキシジアリールキサンテン類、

レゾルシン、3 - メチルレゾルシン、3 - エチルレゾルシン、3 - ブチルレゾルシン、3 - t - ブチルレゾルシン、3 - フェニルレゾルシン、3 - クミルレゾルシン、ヒドロキノン、2 - メチルヒドロキノン、2 - エチルヒドロキノン、2 - ブチルヒドロキノン、2 - t - ブチルヒドロキノン、2 - フェニルヒドロキノン、2 - クミルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、

4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニル等ジヒドロキシジフェニル類が挙げられる。

【0025】

中でも2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンがモノマーとしての

安定性、更にはそれに含まれる不純物の量が少ないものの入手が容易である点、等より好ましいものとしてあげられる。

【 0 0 2 6 】

本発明における芳香族ポリカーボネート中には、ガラス転移温度の制御、流動性の向上、屈折率のアップ、結晶性の向上、あるいは複屈折の低減等の光学的性質の制御等を目的として、必要に応じ、上記芳香族ジヒドロキシ化合物以外の各種モノマーを1種又は2種以上を含有（共重合）させることも可能なことは言うまでもない。

【 0 0 2 7 】

これらの共重合成分の具体例としては、

(i) 脂肪族ジヒドロキシ化合物類、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等、

(ii) ジカルボン酸類、例えば、コハク酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、あるいは、

(iii) オキシ酸類、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、乳酸等、
が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

一方、カーボネート結合形成性化合物としては、溶融重縮合法でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、は、芳香族炭酸エステルが用いられる。芳香族炭酸エステルとしては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、m-クレシルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(4-フェニルフェニル)カーボネート等が挙げられる。ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等も所望により使用できることは当然で

ある。これらのうち、ジフェニルカーボネートが、反応性、得られる樹脂の着色に対する安定性、更にはコストの点よりも好ましい。また、界面重合法でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、カーボネート結合形成性化合物として、通常、ホスゲンが用いられる。

【0029】

本発明方法が適用される低分子量芳香族ポリカーボネートや後述する結晶化芳香族ポリカーボネートは、好ましくは、上記の芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを、さらに好ましくはエステル交換触媒の存在下、加熱溶融反応させる溶融重縮合法により製造される。この場合の重合原料仕込みモル比としては、重合反応装置にも多少依存するが、カーボネート結合形成性化合物／芳香族ジヒドロキシ化合物のモル比として概略 1.07/1～0.9/1 である。

【0030】

溶融重縮合反応による芳香族ポリカーボネート、特にオリゴマー即ち低分子量芳香族ポリカーボネートの製造において、エステル交換触媒が使用可能である。エステル交換触媒としては、アルカリ金属化合物を含有する触媒系、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、酢酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート等の錫系化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム系化合物、酢酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物等を挙げることができる。これらのうち、重合反応速度、反応時の着色等の点で塩基性エステル交換触媒が好ましく使用され、なかでも、アルカリ金属化合物を含有する触媒系が特に好ましく使用される。

【0031】

上記の触媒として好適に使用されるアルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭化水素化合物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩チオシアン酸塩、ステアリン酸塩、水素化硼素塩、安息香酸塩、リン酸水素化物、ビスフェノール又はフェノールの塩等が挙げられる。

【0032】

これらの具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウ

ム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ルビジウム、亜硝酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化硼素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ジナトリウム、リン酸水素ジカリウム、リン酸水素ジリチウム、ビスフェノールAのジナトリウム塩、ジカリウム塩、ジリチウム塩、モノナトリウム塩、モノカリウム塩、ナトリウムカリウム塩、ナトリウムリチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

溶融重合反応の触媒としては、上記の如きアルカリ金属元素を含有する触媒系が使用できるが、アルカリ金属化合物は、カーボネート結合を分解する能力もまた有するため、重合反応速度の触媒能をできうる限り保持しつつ、その使用量を押さえることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

この目的を達成するためには、上記アルカリ金属化合物等の塩基性エステル交換触媒とともに、塩基性窒素化合物及び／又は塩基性リン化合物を併用し、アルカリ金属元素量を芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して $10^{-8} \sim 10^{-5}$ モルの範囲に保つことが好ましい。上記範囲を逸脱すると、得られる芳香族ポリカーボネートの諸物性に悪影響及ぼしたり、またエステル交換反応が十分に進行せず、高分子量のポリカーボネートが得られないことがある。ポリカーボネート中の触媒系由来のアルカリ金属元素量をかかえる量範囲で使用するによりポリカーボネートの製造を効率的に生産性良く実施し得るとともに、得られるポリカーボネートの物性も本発明の目的を達成する上で好ましいものとなる。

【 0 0 3 5 】

ここで塩基性エステル交換触媒とともに触媒として併用される塩基性窒素化合物の具体例としては、例えば、

(ア) テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (Bu_4NOH)、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド ($\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$)、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有するアンモニウムヒドロキシド類、

(イ) テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムフェノキシド、テトラブチルアンモニウム炭酸塩、ベンジルトリメチルアンモニウム安息香酸塩ヘキサデシルトリメチルアンモニウムエトキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有する塩基性アンモニウム塩、

(ウ) トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン等の第三級アミン、及び

(エ) テトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Bu_4NBPh_4)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Me_4NBPh_4) 等の塩基性塩等を挙げることができる。

【0036】

また、触媒として併用される塩基性リン化合物の具体例としては、例えば、

① テトラメチルホスホニウムヒドロキシド (Me_4POH)、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド (Et_4POH)、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド (Bu_4POH)、ベンジルトリメチルホスホニウムヒドロキシド ($\phi-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{POH}$)、ヘキサデシルトリメチルホスホニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有するホスホニウムヒドロキシド類、及び

② テトラメチルホスホニウムボロハイドライド (Me_4PBH_4)、テトラブチルホスホニウムボロハイドライド (Bu_4PBH_4)、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート (Bu_4PBPh_4)、テトラメチルホスホニウムテトラフェ

ニルボレート ($\text{Me}_4\text{PBP h}_4$) 等の塩基性塩類、等を挙げることができる。

【0037】

上記の塩基性窒素化合物及び又は塩基性リン化合物は、塩基性窒素原子あるいは塩基性リン原子が芳香族ジヒドロキシ化合物の1モルに対し、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい使用割合は、同じ基準に対し $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。特に好ましい割合は、同じ基準に対し $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。

【0038】

本発明においては、未結晶の（即ち実質的に結晶化していない）低分子量芳香族ポリカーボネートとして、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.25のオリゴマー又はプレポリマー状のものが使用される。なお、本発明でいう芳香族ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ は、ジクロロメタン溶液にて温度20℃で測定した粘度から算出される値である。

【0039】

本発明で使用する低分子量芳香族ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ が上記範囲より低いと、固相重合反応を実施するのに十分な融点を有する結晶化物を得ることが困難であったり、固相重合反応時に生成する揮発成分が多くなりすぎるので、好ましくない。一方、固有粘度 $[\eta]$ が上記範囲を超えると、低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化に時間がかかりすぎるため、好ましくない。

【0040】

本発明で使用する低分子量芳香族ポリカーボネートの好ましい固有粘度 $[\eta]$ は、0.10～0.22の範囲であり、より好ましくは0.12～0.20の範囲である。

【0041】

この低分子量芳香族ポリカーボネートは、通常、結晶化度がほぼ0%、又はそれに近い非晶状態のものであり、溶融重合反応でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には反応直後の溶融状態にあるポリカーボネートオリゴマーを好ましく使用できる。

【0042】

本発明によれば、このような低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部に対して、可塑剤として、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を0.1～25重量部添加し、後述の条件で熔融混合する。

【0043】

ここで、芳香族モノヒドロキシ化合物としてはフェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、1-ナフトール、および2-ナフトール等を好ましく例示出来る。これらの中ではフェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、o-クロロフェノール、およびm-クレゾールが好ましいが、フェノールが特に好ましい。

【0044】

ここで、炭酸ジエステル化合物としてはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、m-クレシルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(4-フェニルフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、およびジシクロヘキシルカーボネート等を好ましく例示出来る。これらの中ではジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、m-クレシルカーボネート、ジメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートが好ましく、ジフェニルカーボネートが特に好ましい。

【0045】

未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートに熔融混合される芳香族ジヒドロキシ化合物は、低分子量芳香族ポリカーボネートの製造に使用した芳香族ジヒドロキシ化合物と同一でも同一でなくても良い。

【0046】

ここで芳香族ジヒドロキシ化合物としては上記式(2)で示される化合物が好ましく用いられる。

【0047】

ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 において、炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基等を例示することができ、炭素数7～20のアラルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル-2-プロピル基等を例示することができる。また、炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等を例示することができる。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の全部又は一部が水素原子又はハロゲン原子であってもよい。

【0048】

一方、上記式(2)のWは、炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基が好適である。かかるアルキリデン基としては、メチレン基、エチリデン基、2, 2-プロピリデン基、2, 2-ブチリデン基等が例示できる。アルキレン基としては、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基等が例示できる。シクロアルキリデン基としては、1, 1-シクロペンチル基、1, 1-シクロヘキシル基、9, 9-フルオレン基等が例示できる。

【0049】

このような芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、次のようなものを挙げることができ、これらは1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0050】

このような芳香族ジヒドロキシ化合物として、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、4, 4-ジヒドロキシフェニル-1, 1-m-ジイソプロピルベンゼン、4, 4-ジヒドロキシフェニル-9, 9-フルオレンなどのビス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類、

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチルシクロヘキサン、4-[1-[3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-ネチルエチル]-フェノール、4, 4-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1, 3-シクロヘキサンジイル]ビスフェノール、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、2, 2, 2, 2-テトラヒドロ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビス-[1H-インデン]-6, 6-ジオールなどのビス(ヒドロキシアリアル)シクロアルカン類、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)エーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリアルエーテル類、

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシアリアルスルフィド類、

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシアリアルスルホキシド類、

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン、などのジヒドロキシアリアルスルホン類

4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-3, 3-イサチンなどのジヒドロキシアリアルイサチン類、

3, 6-ジヒドロキシ-9, 9-ジメチルキサンテンなどのジヒドロキシアリアルキサンテン類、

レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-t-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-t-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノ

ン、2-クミルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、

4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等ジヒドロキシジフェニル類が挙げられる。

【0051】

中でも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンがモノマーとしての安定性、更にはそれに含まれる不純物の量が少ないものの入手が容易である点、等より好ましいものとしてあげられる。

【0052】

低分子量芳香族ポリカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物とは、低分子量芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度(T_g)以上で混合される。溶融混合温度としては、通常160~250℃、好ましくは180~220℃である。

【0053】

溶融混合する方法としては、溶融した低分子量芳香族ポリカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物とが均一に混合する方法であれば特に制限はなく、例えば、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を、縦形あるいは横形の重合反応槽で、低分子量芳香族ポリカーボネートの重合反応終了時に混合してもよいし、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を2軸押し出し機等でプランジャーポンプ等を使用して液体状態で添加し、溶融混合してもよい。

【0054】

本発明では、上述のように、実質的に結晶化していない低分子量芳香族ポリカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物とを、低分子量芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度(T_g)以上の温度で均

一に熔融混合した後、該混合物を該混合物のガラス転移温度 (T_g) 以上かつの融点未満の温度範囲に保持して結晶化させる。この温度が該混合物のガラス転移温度 (T_g) 未満の温度では結晶化はほとんど進行せず、融点以上の温度では結晶が融解するため、本発明の目的を達成し得ない。好ましい結晶化処理温度は (該混合物のガラス転移温度 + 20℃) 以上かつ融点未満の温度であり、より好ましくは (該混合物のガラス転移温度 + 40℃) 以上かつ (融点 - 5℃) 以下の温度である。

【0055】

例えば、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンとジフェニルカーボネートとからのポリカーボネートで、可塑剤として、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を使用する場合には、重合度にも依存するが、概略、110~220℃の温度範囲が好適に採用される。

【0056】

この結晶化処理の雰囲気は、大気中でも、不活性ガス中でも、また真空中でもよい。

【0057】

結晶化に要する時間は、低分子量芳香族ポリカーボネートの重合度、低分子量芳香族ポリカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物との混合物のガラス転移温度 (T_g)、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物の種類、量に依存するが、概略数十秒~数十分である。ただし、結晶化温度が適切に選択されない場合には、数時間以上かかる場合もある。

【0058】

通常、こうした結晶化処理時には、同時に結晶化物の造粒も実施する。造粒方法としては、熔融状態のものを所定の大きさに、所定の温度の熱板上に落としたり、付着させて造粒する方法、熔融状態からストランド状に熔融混合物を引き出

して所定の長さに切断する方法、熔融状態からフィルム上で熱板上にキャストして結晶化後に切断あるいは粉碎する方法、塊状で冷却結晶化した後、粉碎する方法等が採用される。

【0059】

こうして得られた造粒結晶化物は、結晶化の進行度合いにより、さらに、結晶化温度以上の温度で結晶化を促進するのが好ましい場合もある。こうした追加の熱処理は、結晶化物同士が再融着しない範囲で実施され、重合温度で融着しない程度まで、結晶化を進行させる必要がある。この際、結晶化温度によっては多少の重合度の上昇が起こり得る。

【0060】

本発明においては、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物のほかに、結晶化を更に促進させる目的で、低分子量芳香族ポリカーボネートに、必要に応じて、実質的に同一の分子構造を持つ結晶化芳香族ポリカーボネートを、該低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部に対して0.1～25重量部、結晶化芳香族ポリカーボネートの融点より低い温度で熔融混合しても良い。

【0061】

ここで、実質的に同一の分子構造とは、ポリマーの主たる繰り返し単位が同一であることを指し、末端基の構造、ヒドロキシ末端といった末端基の構成比、副反応で生成するような分岐の程度といったポリマーの主たる繰り返し構造とは本質的に関わらない差異に関しては、制限されないという意味である。

【0062】

上記の結晶化芳香族ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ には特に制限はないが、固有粘度 $[\eta]$ は0.15～1.7が好ましく、より好ましくは0.25～1.5である。

【0063】

上記の結晶化芳香族ポリカーボネートは、熔融重縮合法、界面重合法のいずれで製造されたものでもよいが、後述する固相重合により高分子量化した結晶化物

が好適に使用される。

【0064】

上記結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度としては、10～70%程度のものでよい。結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度が10%未満では結晶化促進効率が不十分で好ましくなく、結晶化度70%以上のものは製造が実質的に困難である。結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度は15～60%が好適であり、より好ましくは20～55%である。

【0065】

上記結晶化芳香族ポリカーボネートの添加量は、低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部に対して、0.1～25重量部、好ましくは0.5～20重量部の割合とする。結晶化芳香族ポリカーボネートの添加量は、その粒径にもよるが上記範囲より少量では結晶化促進効率が不十分で好ましくなく、上記範囲より多いと生産効率が低くなるので好ましくない。結晶化芳香族ポリカーボネートの好ましい添加量は、低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部当り0.5～20重量部であり、より好ましくは1.0～15重量部である。

【0066】

低分子量芳香族ポリカーボネートと結晶化芳香族ポリカーボネートとは、低分子量芳香族ポリカーボネートの融点以上でかつ結晶化芳香族ポリカーボネートの融点未満の温度で混合される。即ち、低分子量芳香族ポリカーボネートは溶融しており結晶化芳香族ポリカーボネートは固相である状態にて、できるだけ均一に混合する。このような溶融混合温度としては、通常160～250℃、好ましくは180～220℃である。

【0067】

固有粘度 $[\eta]$ が0.25を超える結晶化芳香族ポリカーボネートとして、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとジフェニルカーボネートとを溶融重縮合させたポリマーを使用する場合、220℃を超える融点のものが得られ、溶融混合の温度より高い融点を有するため、プロセス的にも好ましく実施される。

【0068】

熔融混合する方法としては、熔融した低分子量芳香族ポリカーボネートと固相の結晶化芳香族ポリカーボネートとが均一に混合する方法であれば特に制限はなく、例えば、結晶化芳香族ポリカーボネートの粒子を、縦形あるいは横形の重合反応槽で、低分子量芳香族ポリカーボネートの重合反応終了時に混合してもよいし、両者を2軸押し出し機等で熔融混合してもよい。このとき、結晶化芳香族ポリカーボネートを、液体状の芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、芳香族ジヒドロキシ化合物から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物に分散させると添加、分散がし易く好ましい。

【0069】

この熔融混合において、結晶化芳香族ポリカーボネートは微細な粒子状態で使用され、好ましくは平均粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 程度のものが使用される。平均粒径が上記範囲より小さいと2次凝集や粉碎時の発熱による結晶の再熔融等が起こりやすいため、実際上の取扱いや粉碎処理が困難である。また、上記範囲を超えると分散が均一に起こらないために多量の混合が必要となり、結晶化の効率が悪い。平均粒径の好ましい範囲は $0.2\sim 200\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 程度であり、かつ粒径の分布も実質的に上記範囲内にあるものが好ましい。

【0070】

上記結晶化芳香族ポリカーボネートとしては、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法における、固相重合反応後のポリマーチップを、上記粒径に粉碎したものが好ましく使用される。なお、一番初めの結晶化工程で、まだ固相重合での結晶核が得られていない場合には、予め熔融重縮合法あるいは界面重縮合法で製造した所定固有粘度の芳香族ポリカーボネートを、熱結晶化、溶剤結晶化等により結晶化させたものを、結晶核として利用することができる。

【0071】

以上の如き本発明の方法で結晶化させ、必要に応じて造粒した芳香族ポリカーボネートの結晶化物は、固体状態のまま、該結晶化物の融点以下の温度で、真空下あるいは不活性ガス気流下にて加熱され、固相重合が行われ高重合度の芳香族ポリカーボネートとなる。固相重合温度としては $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ 程度が適当で

ある。温度は高い方が重合速度の点では好ましいが、結晶化物の融着を防ぐため、該結晶化物の融点より低い温度で実施する必要がある。また、重合度の上昇と共に、結晶化物の融点も上昇するため、融点の上昇に伴い順次固相重合温度を上昇する方法も好ましく用いられる。重合時間としては通常数時間～数十時間が採用される。

【 0 0 7 2 】

また、使用される不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、窒素ガス等を例示できる。真空中で重合反応を行う際の真空度としては、圧力が低いほど、重合の効率は高いが、実用的な範囲を考慮すると、概略 0. 0 1 ~ 2 0 0 mmHg、さらに好ましくは 0. 0 5 1 ~ 1 0 0 mmHg 程度である。

【 0 0 7 3 】

この固相重合中に、結晶化物を機械的にあるいは気体流により攪拌してもよい。

【 0 0 7 4 】

以上のごとき固相重合により製造されたポリカーボネート樹脂は、ポリマーの固有粘度 $[\eta]$ が通常 0. 3 ~ 1. 7 程度で、色相が良く、ゲル成分も少なく成形性に優れたものとなるが、必要に応じて、末端ヒドロキシ基の封鎖反応や溶融粘度の安定化を行うことができ、その方がポリカーボネート樹脂の成形時の熱安定性や、耐久安定性を向上させる上で好ましい。

【 0 0 7 5 】

末端ヒドロキシ基の封鎖方法としては、重合反応終了後のポリカーボネート樹脂を 2 軸押し出し機等のポリマーの溶融混合設備を使用して、例えば、米国特許 5, 6 9 6, 2 2 2 号公報記載の方法に従い、サリチル酸エステル系化合物により OH 末端基を封止することができる。この場合、サリチル酸エステル系化合物の使用量は封止反応前の末端 OH 基、1 化学当量当たり 0. 8 ~ 1 0 モル、より好ましくは 0. 8 ~ 5 モル、特に好ましくは 0. 9 ~ 2 モルの範囲がよい。かかる量比で添加することにより、末端 OH 基の 8 0 % 以上を好適に封止することができる。

【 0 0 7 6 】

これらサリチル酸エステルとしては、具体的には、2-メトキシカルボニルフェニル-フェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-2'-メチルフェニルカーボネート等の2-メトキシカルボニルフェニルアリールカーボネート類、2-メトキシカルボニルフェニル-メチルカーボネート等の2-メトキシカルボニルフェニル-アルキルカーボネート類、2-エトキシカルボニルフェニル-フェニルカーボネートのような2-エトキシカルボニルフェニル-アリールカーボネート類、2-エトキシカルボニルフェニル-メチルカーボネートのような2-エトキシカルボニルフェニル-アルキルカーボネート類、(2-メトキシカルボニルフェニル)ベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-メチルベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-ブチルベンゾエート等の芳香族カルボン酸の(2'-メトキシカルボニルフェニル)エステル類、(2-エトキシカルボニルフェニル)ベンゾエートのような芳香族カルボン酸の(2'-エトキシカルボニルフェニル)エステル類、(2-メトキシカルボニルフェニル)アセテート、(2-メトキシカルボニルフェニル)ステアレート等の脂肪族カルボン酸エステルが挙げられる。

【0077】

溶融粘度の安定化方法としては、例えば、特開平7-165905号に開示されている方法を、固相重合終了後のポリカーボネート樹脂樹脂を再溶融して適用する方法等、溶融重合法に使用され得る溶融粘度の安定化方法が適用可能である。

【0078】

溶融粘度安定剤としては、スルホン酸系化合物が好適に使用できる。かかるスルホン酸系化合物としては、(A)スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩、(B)スルホン酸、スルホン酸低級エステルを挙げることができる。上記(A)と(B)とは組み合わせて用いることができる。

【0079】

(A)スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩；

スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩として、具体的には、下記式(3)、(4)、(5)で表わされる化合物を例示することができる。

【0080】

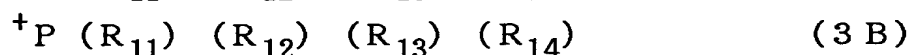
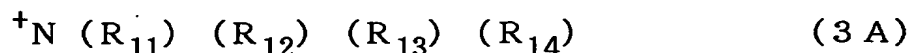
【化5】



[ここで、 A_1 は置換基を有していてもよい m 価の炭化水素基であり、 X_1 はアンモニウム、又はホスホニウムカチオンである。 m は1~4の整数である。なお、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては、下記式

【0081】

【化6】



(式中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、互いに独立に、水素原子、又はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1~30の12価の炭化水素基である。)で表わされるカチオンを挙げることができる。]

【0082】

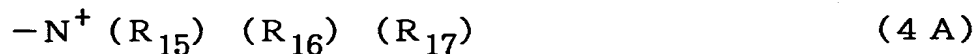
【化7】



([ここで、 A_2 はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の2価のアルキレン基等の炭化水素基であり、 $^+X_2$ はアンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンである。アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては、下記式

【0083】

【化8】



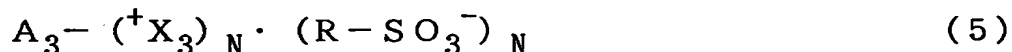
(ここで $R_{15} \sim R_{17}$ は互いに独立に水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基等の炭素数が1~30の12価の炭化水素基で

ある。)

で表わされるカチオンを挙げることができる。]

【 0 0 8 4 】

【化 9】



(ここで、 A_3 はN価の炭化水素基であり、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1～30の炭化水素基であり、 X_3 はアンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンである。Nは2～4の整数である。アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては上記式(4A)、(4B)で表わされるものを挙げることができる。)

【 0 0 8 5 】

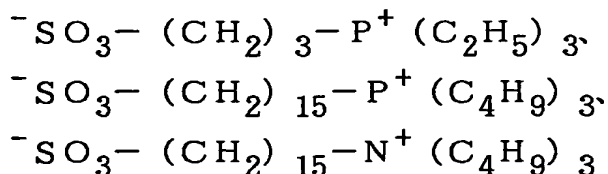
上記式(3)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩を挙げることができる。

【 0 0 8 6 】

上記式(4)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、

【 0 0 8 7 】

【化 1 0】

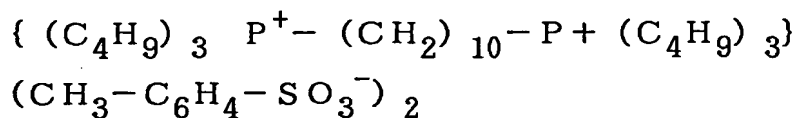


を挙げることができる。

上記式(5)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、

【0088】

【化11】



等々を挙げることができる。

【0089】

(B) スルホン酸、スルホン酸低級エステル

スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩の具体例としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、のとき芳香族スルホン酸、ドデシルスルホン酸、ヘキサデシルスルホン酸、ノニルスルホン酸、等の脂肪族スルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、ドデシルスルホン酸メチル、ヘキサデシルスルホン酸エチル、ノニルスルホン酸プロピル、デシルスルホン酸ブチル等が例示でき、特に好ましくはスルホン酸低級エステル化合物が使用される。

【0090】

芳香族ポリカーボネート樹脂中に残存するエステル交換触媒、特に塩基性エステル交換触媒であるアルカリ金属化合物のアルカリ金属元素1化学当量当り、(A)の化合物においては0.7~100化学当量を好ましくは0.8~30化学当量を、さらに好ましくは、0.9~20化学当量を、特に好ましくは0.9~10化学当量を使用する。(B)の化合物においては0.7~20化学当量、好ましくは0.8~10化学当量を、さらに好ましくは0.9~5化学当量使用することが好ましい。

【0091】

本発明により製造されるポリカーボネート樹脂は、使用目的により、離型剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤等の各種添加剤、ガラス繊維、鉱物、フィラーといった無機剤、また、ポリカーボネート樹脂以外のポリマーを

混合することにより、成形用樹脂、フィルム、繊維として、従来からのポリカーボネート樹脂の用途に使用可能である。

【0092】

【発明の効果】

本発明によれば、未結晶の低分子量芳香族ポリカーボネートに、可塑剤として芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を溶融混合して、溶剤を使用することなく結晶化速度を向上させることが可能で、不純物の残らない結晶化方法を提供することができる。また、得られた結晶化物を用いた固相での重合反応により品質の良好な高重合度のポリカーボネート樹脂を容易に製造することができ、この樹脂は色相、成形性が良好で、有用な成形品を与える。

【0093】

【実施例】

以下本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

1) ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$

ジクロロメタン中、20℃でウベローデ粘度管にて測定した。

2) ガラス転移温度 (T_g)、融点

パーキンエルマーDSC7により、昇温速度20℃/分で測定してガラス転移温度 (T_g)、融点を求めた。また、結晶融解のエンタルピー (ΔH) は、結晶融解に対応する部分の面積より算出した。

3) 結晶化度

X線回折測定で得られた回折パターンのピーク面積が結晶部の回折ピーク面積と非晶部の回折ピーク面積からなると仮定し、280℃溶融状態から急冷して作成した完全非晶の回折パターンから両者を分離し、全ピーク面積中の結晶部回折ピーク面積の割合を結晶化度とした。

【0094】

【低分子量芳香族ポリカーボネート合成例】

2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン228重量部、ジフェニ

ルカーボネート 223 重量部及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.009 重量部及びビスフェノール A ジナトリウム塩 0.00014 重量部を攪拌装置、減圧装置、蒸留塔等を具備した反応装置に仕込み、180℃窒素雰囲気下で 30 分攪拌し溶解した。次いで、昇温と同時に徐々に減圧下とし、最終的に 220℃、30 mmHg とした。この時点で、得られた低分子量ポリカーボネート（オリゴマー）の固有粘度 $[\eta]$ は 0.15、ガラス転移温度 (T_g) は 116℃であった。

【0095】

〔結晶化芳香族ポリカーボネート合成例〕

上記低分子量芳香族ポリカーボネート合成例で得られた低分子量ポリカーボネート（オリゴマー）の一部を取り出し、180℃で 4 時間窒素雰囲気下で熱処理した。なお、熱処理 1 時間ではほとんど結晶化は進んでいなかったが 4 時間の熱処理で結晶化度 23% のものが得られた。得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は 0.16、融点 220℃、 ΔH は 27.9 J/g であった。これを粉砕し、粒径を 1~3 mm とした後、窒素気流下、210℃で 2 時間固相で反応を行ったところ、融点が 226℃となったため、220℃に昇温して 5 時間反応を行った。得られたポリマーの固有粘度 $[\eta]$ は 0.3、融点は 258℃、 ΔH は 37.9 J/g であった。これを粉砕して粒径 100 μ m 以下の粉末とした。

【0096】

〔実施例 1〕

上記〔低分子量芳香族ポリカーボネート合成例〕で得られた低分子量ポリカーボネート 475 重量部にフェノール 25 重量部を混合し、220℃で 2 軸ルーダーから熔融状態で押し出し、180℃の熱板上に取り出して 20 分間保持して結晶化させ、粒径が 0.6~1.4 mm の結晶化物を得た。得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は 0.10、融点 200.5℃、 ΔH 18.5 J/g であった。

【0097】

〔実施例 2〕

実施例 1 で得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、0.8 NL/cm²・分で窒素ガスの流通下、180

℃で2時間、その後220℃に昇温して4.5時間、更に230℃で15時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ は0.36、融点279℃、 ΔH は57 J/gであった。

【0098】

【実施例3】

上記【低分子量芳香族ポリカーボネート合成例】で得られた低分子量ポリカーボネート500重量部にジフェニルカーボネート25重量部を混合し、220℃で2軸ルーダーから溶融状態で押し出し、165℃の熱板上に取り出して20分間保持して結晶化させ、粒径が0.6~1.4 mmの結晶化物を得た。得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は0.15、融点216℃、 ΔH 25 J/g、結晶化度30%であった。

このポリカーボネートを、攪拌装置、真空留出系を備えた重合装置に入れ、低速で攪拌しながら0.15 mmHgの減圧下、180℃で2時間、その後220℃に昇温して5時間、更に230℃で15時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ は0.36、融点273℃、 ΔH は45 J/gであった。

【0099】

【実施例4】

上記【低分子量芳香族ポリカーボネート合成例】で得られた低分子量ポリカーボネート500重量部とジフェニルカーボネート25重量部と上記【結晶化ポリカーボネート合成例】で得られた結晶化ポリカーボネート25重量部の混合物を220℃で2軸ルーダーから溶融状態で押し出し、165℃の熱板上に取り出して15分間保持して結晶化させ、粒径が0.6~1.4 mmの結晶化物を得た。得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は0.14、融点219.4℃、 ΔH 22.8 J/g、結晶化度29%であった。

このポリカーボネートを用いて実施例2と同様に固相重合を実施したところ固有粘度 $[\eta]$ 0.42、融点269℃の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法について、溶剤を使用することなく結晶化速度を向上させる方法を提供する。得られた結晶化物を用いた固相での重合反応により色相、成形性が良好な高重合度のポリカーボネート樹脂を容易に製造する。

【解決手段】 未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート 100 重量部及び、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類以上の化合物 0.1～25 重量部を溶解混合し、得られた混合物を該混合物のガラス転移温度以上かつ融点より低い温度に保持して結晶化させる。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名	帝人株式会社